

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2004-091752

(43)Date of publication of application : 25.03.2004

(51)Int.Cl.

C08F 6/12

(21)Application number : 2002-258612

(71)Applicant : DENKI KAGAKU KOGYO KK

(22)Date of filing : 04.09.2002

(72)Inventor : GOTO YUKIMI
KOBASHI SEIJI
WATABE HIDEKI

(54) MANUFACTURING METHOD OF BLOCK COPOLYMER

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a manufacturing method of a block copolymer with a low residual solvent concentration by preliminarily controlling the solvent concentration in a crumb before dehydration and drying, and separating out the crumb having a shape from which the residual solvent is easily vaporized and removed even by a conventional drying treatment, in a method of manufacturing a block copolymer comprising a vinyl aromatic hydrocarbon and a conjugated diene by obtaining a crumb by a steam stripping method, then dehydrating and drying it.

SOLUTION: In this manufacturing method, a hydrocarbon solvent solution of a block copolymer having a polymer concentration within 10-60 wt.% is stripped with steam under a specific condition (inlet point of the polymer solution, temperature and pressure in the separating-out vessel, etc.).

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

24.11.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

THIS PAGE BLANK (USPTO)

* NOTICES *

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2. **** shows the word which can not be translated.

3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1]

the manufacture approach of block copolymer crumb with the low residual solvent concentration characterize by to dehydrate the block copolymer of the shape of crumb acquired by set up so that the supply location of the block copolymer solution to the inside of deposit ***** may satisfy the following formula in the approach of carry out steam stripping of this solvent from the solution of the block copolymer which made the organometallic compound the catalyst and carried out the polymerization, and which consist of vinyl aromatic hydrocarbon and conjugated diene in a hydrocarbon solvent, and to dry.

$(9/10)P3 < P1 + P2 < P3$

Head ** of deposit ***** in the supply location of a P1= block copolymer (kPa).

The pressure of the gaseous-phase section in a P2= deposit can (kPa).

When the boiling point vapor pressure (kPa) or this hydrocarbon solvent, and water of a solvent in the temperature of deposit ***** in the supply location of a P3= block copolymer carry out azeotropy, it is the azeotropy vapor pressure (kPa).

[Claim 2]

The manufacture approach of block-copolymer crumb according to claim 1 that a block copolymer is characterized by the weight ratio of vinyl aromatic hydrocarbon and conjugated diene being in the range of 5 / 95 - 95/5.

[Claim 3]

The manufacture approach of block-copolymer crumb given in claim 1 to which polymer concentration of a block-copolymer solution according to claim 1 is characterized by the temperature of this hydrocarbon solvent solution of this block copolymer being 30-150 degrees C at 5 - 60 % of the weight, or any 1 term of 2.

[Claim 4]

The manufacture approach of block-copolymer crumb given in any 1 term of claims 1-3 characterized by supplying the block copolymer in a hydrocarbon solvent continuously into the deposit can which has an agitator, and forming crumb.

[Claim 5]

The manufacture approach of block-copolymer crumb given in any 1 term of claims 1-4 characterized by the relative bulk density of the crumb of a block copolymer being in the range of 0.1-0.3.

[Claim 6]

The manufacture approach of block-copolymer crumb given in any 1 term of claims 1-5 characterized by reducing ***** concentration further by supplying the slurry liquid containing

the crumb formed with the deposit can to the desolventization can which has an agitator, and carrying out steam stripping further.

[Claim 7]

The manufacture approach of block-copolymer crumb given in any 1 term of claims 1-6 characterized by reducing ***** concentration further by dehydrating the slurry liquid from a desolventization can according to claim 6, and drying wet crumb.

[Claim 8]

The manufacture approach of the pellet of 0.1 or less % of the weight of ***** concentration obtained by introducing the crumb of the block copolymer obtained by the manufacture approach of claim 1-7 given in any 1 term from a feed hopper, extruding with the resin temperature of 250 degrees C or less using the extruder which consists of one shaft or biaxial, and cutting by the cutter.

[Translation done.]

*** NOTICES ***

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention]

This invention separates a solvent from the block-copolymer solution which consists of vinyl aromatic hydrocarbon and conjugated diene by the steam stripping method, and relates to the approach of acquiring the block copolymer of the shape of crumb with low residual solvent concentration.

[0002]

[Description of the Prior Art]

The block copolymer which consists of vinyl aromatic hydrocarbon and conjugated diene is resin equipped with transparency and shock resistance, and the extension sheet and a film are used for the application of the injection-molded product of a sheet, a film, and various configurations etc. in order to show heat shrink nature. Generally a polymerization is performed in an inactive hydrocarbon solvent to a catalyst, and since the generated block copolymer is dissolving in the solvent, as for manufacture of this block copolymer, the process which separates a block copolymer and a solvent is needed. As one of the approach of the, a polymer solution is supplied into hot water, by carrying out steam stripping, this solvent is removed and the method of depositing a polymer by the shape of crumb is learned. Desiccation processing of the block copolymer of the shape of crumb acquired by this approach is dehydrated and carried out further. For example, the approach a biaxial vent extruder removes volatile matter is indicated (patent reference 1 reference.). However, the block copolymer obtained by the approach of drying the crumb obtained by the conventional steam stripping method with a biaxial extruder is not enough in respect of prevention of a quality side, especially BUTSU generation, reduction of residual solvent concentration, and the balance of productive efficiency. Moreover, the approach dryers, such as a screw extrusion mold or a kneader mold dryer, an expander oven, and an air forced oven, remove the moisture in crumb is indicated (patent reference 2 reference.). Although the moisture currently accompanied to Cram by this approach can be dried and removed comparatively easily, it must impose the very long drying time using the hot blast type oven of enlargement for lowering the amount of residual solvents in a block copolymer to low level, and its productive efficiency is bad. Then, in order to lower the amount of residual solvents in crumb by the short drying time, if own temperature of crumb is raised too much, burning of resin will occur. Moreover, in the dryer of a screw extrusion type or a kneader mold, although the moisture removal by dehydration by squeezing of crumb or desiccation is comparatively easy, it is difficult to remove the amount of ***** solvents in crumb efficiently to low level, after securing the quality (especially BUTSU, transparency) of a

block copolymer. The quality (BUTSU, transparency, etc.) needed for the application of a sheet, a film, etc. is satisfied, and the technique of manufacturing efficiently a block copolymer with few amounts of residual solvents is not yet reported.

[0003]

[Patent reference 1]

JP,61-218614,A

[Patent reference 2]

JP,1-56713,A

[0004]

[Problem(s) to be Solved by the Invention]

It is for offering the manufacture approach of a block copolymer with final low residual solvent concentration by depositing the crumb of the configuration to which a residual solvent can carry out volatilization removal also of the usual desiccation processing easily while stopping beforehand low the solvent concentration contained in the crumb before dehydration and desiccation in the approach of the purpose of this invention acquiring crumb by the steam stripping method, dehydrating further, drying, and manufacturing a block copolymer.

[0005]

[Means for Solving the Problem]

The result wholeheartedly studied in order that this invention persons might conquer the trouble which the conventional technique mentioned above has, The block copolymer which consists of vinyl aromatic hydrocarbon and conjugated diene, The hydrocarbon solvent solution in within the limits whose polymer concentration is 10 - 60 % of the weight The block copolymer of the shape of crumb acquired on condition that specification by carrying out steam stripping (the supply location of a polymer solution, the temperature in a deposit can, pressure, etc.) Usually, based on a header and this knowledge, it came to complete this invention for the ability of a residual solvent to be removed comparatively easily [the desolventization actuation and desiccation actuation which are performed].

[0006]

This invention is explained below at a detail.

As for the block copolymer used by this invention, technique is indicated by JP,36-19286,B, JP,43-17979,B, JP,48-2423,B, JP,57-49567,B, etc. the polymer structure of the block copolymer used by this invention -- for example

(A-B)_n

(A-B)_n-A

(B-A)_n-B

(A expresses among a formula the polymer block which makes vinyl aromatic hydrocarbon a subject, B expresses the polymer block which makes conjugated diene a subject, and n is one or more integers and a block copolymer generally expressed with the integer of 1-10) or

[(A-B)_n]_m-X

[(B-A)_n]_m-X

[(A-B)_n-A]_m-X

[(B-A)_n-B]_m-X

It can express with (X expresses the residue of initiators, such as residue of coupling agents, such as tetrachlorosilane and a tin tetrachloride, or a polyfunctional organolithium compound, on one or more integers and a general target, A and B are as said definition among a formula, and m is [n is the integer of 1-10 and] the integer of 2-10 at two or more integers and a

general target).

[0007]

In this invention, as vinyl aromatic hydrocarbon which forms the above-mentioned block copolymer, although there is styrene, o- or p-methyl styrene, p-tert-butyl styrene, 1, 3-dimethyl styrene, alpha-methyl-styrene, vinyl naphthalene, vinyl anthracene, 1, and 1-diphenylethylene etc., styrene is especially used as a general thing, for example. A vinyl aromatic compound may use together not only one kind but two kinds or more. As conjugated diene, 1,3-butadiene, isoprene, 2,3-dimethyl-1,3-butadiene, 1,3-pentadiene, 1, and 3-hexadiene etc. is mentioned, and 1,3-butadiene, an isoprene, etc. are especially mentioned as a general thing. Conjugated diene may use together not only one kind but two kinds or more.

[0008]

This block copolymer can be manufactured by the well-known anionic polymerization method. The polymerization of the conjugated diene is carried out to a vinyl aromatic compound one by one by making an organolithium compound into a polymerization initiator in a hydrocarbon solvent, and a block copolymer is formed. The polymerization time amount at the time of manufacturing a block copolymer should just be time amount required for a monomer to carry out a polymerization. Generally -10 degrees C - 160 degrees C of polymerization temperature are 40 degrees C - 140 degrees C preferably. As for the ambient atmosphere of a polymerization system, permuting with inert gas, such as nitrogen gas, etc. is desirable. The polymerization pressure force is performed in the above-mentioned polymerization temperature requirement in the range of sufficient pressure to maintain a monomer and a solvent to a solution layer. In a polymerization system, it takes care so that an impurity which makes a catalyst and a living polymer inactivate, for example, water, oxygen, carbon dioxide gas, etc. may not mix. the weight average molecular weight of the block copolymer obtained in this way -- general -- 5000-1 million -- it is 10000-500000 preferably.

[0009]

When the random-copolymer parts of vinyl aromatic series and conjugated diene exist during the polymer block which makes a subject the polymer block or conjugated diene which makes vinyl aromatic hydrocarbon a subject, even if the vinyl aromatic hydrocarbon by which copolymerization is carried out is distributed during a polymer block at homogeneity; it may be the chain of the shape of a taper from which the ratio of vinyl aromatic hydrocarbon and conjugated diene changes continuously with increase of molecular weight. Moreover, two or more parts of this copolymer part over which vinyl aromatic hydrocarbon or conjugated diene is distributed the shape of a part and/or a taper distributed over homogeneity may live together.

[0010]

As a hydrocarbon solvent, aromatic hydrocarbon, such as alicyclic hydrocarbon, such as aliphatic hydrocarbon, such as butane, a pentane, a hexane, an isopentane, a heptane, an octane, and an isooctane, a cyclopentane, methylcyclopentane, a cyclohexane, a methylcyclohexane, and ethylcyclohexane, benzene, toluene, ethylbenzene, and a xylene, etc. is mentioned, for example. These may use together not only one kind but two kinds or more.

Generally the organolithium compound with which the organometallic compound used as a polymerization initiator combined one or more lithium atoms in the molecule is used, for example, an ethyl lithium, n-propyl lithium, an isopropyl lithium, n-butyl lithium, sec-butyl lithium, tert-butyl lithium, hexamethylene dilithium, butadienyl dilithium, etc. are mentioned. These may use together not only one kind but two kinds or more.

[0011]

On the occasion of a polymerization, a randomization agent can be used for adjustment of the reactant ratio of vinyl aromatic hydrocarbon and conjugated diene etc. As a randomization agent, the alkoxides of amines, such as ether, such as wood ether, diphenyl ether, a tetrahydrofuran, diethylene-glycol wood ether, and diethylene-glycol dibutyl ether, triethylamine, and tetramethylethylenediamine, thioether, phosphines, phosphoramidate, alkylbenzene sulfonates, a potassium, or sodium are mentioned.

[0012]

A Cram-like block copolymer can be obtained by carrying out steam stripping of the hydrocarbon solvent solution of the block copolymer obtained by the aforementioned approach etc. the range whose bulk density is 0.10g/cc – 0.30g/cc when Cram of the block copolymer of this invention takes specific steam stripping conditions -- it is in the range of 0.15g/cc – 0.25g/cc preferably. When Cram's bulk density is 0.30g/cc or more, the solvent removal effectiveness in a desolventization process or a desiccation process worsens, and condensation of Cram within a deposit can, a desolventization can, or a dehydrator and an oven becomes easy to take place in this case. On the other hand, the handling nature at the time of dehydration actuation, desiccation actuation, and supply to an extruder worsens that bulk density is less than 0.10g/cc.

[0013]

This Cram can get by setting up so that the supply location to the deposit can of the hydrocarbon solvent solution of a block copolymer may satisfy the following formula.

$$(9/10)P3 < P1 + P2 < P3$$

Head ** of deposit ***** in the supply location of a P1= block copolymer (kPa).

The pressure of the gaseous-phase section in a P2= deposit can (kPa).

When the vapor pressure (kPa) or this hydrocarbon solvent, and water of a solvent in the temperature of deposit ***** in the supply location of a P3= block copolymer carry out azeotropy, it is the azeotropy vapor pressure (kPa).

When the total value of P1 and P2 exceeds P3, the bulk density of the crumb obtained becomes high and desolventization actuation with a desolventization can and the desolventization nature in a desiccation process worsen. Then, by condition modification of extension of the drying time in a desiccation process, or the rise of the Cram temperature at the time of desiccation, although the amount of residual solvents can be reduced, the remarkable fall of aggravation of quality (especially BUTSU) or productivity will be caused. On the other hand, when the total value of P1 and P2 becomes smaller than the value of $x(9/10) P3$, problems, like the particle diameter of the crumb at the time of a deposit becomes large, and the pump at the time of slurry migration, plugging within piping, and reservation of the good flow condition within a fluidized-bed dryer become difficult are produced.

Moreover, it is required to make the supply location to the deposit can of a block-copolymer solution into the liquid phase section in a deposit can, and it is supplying a block-copolymer solution near the stirring aerofoil in the liquid in the deposit can under a stirring condition preferably. By supplying a block-copolymer solution into the liquid in a deposit can, stirring mixing of the crumb which deposited is carried out immediately, it distributes good in the liquid in a deposit can, and condensation of crumbs can be prevented.

[0014]

In steam stripping processing, five to 60% of the weight, preferably, the polymer concentration in the hydrocarbon solvent solution of a block copolymer is adjusted to 10 – 50% of the weight of the range, and where this hydrocarbon solvent solution of this block copolymer is heated at

30–150 degrees C, it is supplied into hot water. Since there are many amounts of the solvent to a block copolymer when polymer concentration is less than 5 % of the weight, the cost which removal of a solvent and recovery take increases.

On the other hand, when polymer concentration exceeds 60 % of the weight, the viscosity of a solution becomes high too much, a fluidity worsens, and problems, such as plugging in process, are produced. What is necessary is to dilute with a hydrocarbon solvent and just to adjust concentration that what is necessary is just to adjust concentration using concentrators, such as a flash plate tub and a stirred tank, when polymer concentration is less than 5 % of the weight, when polymer concentration exceeds 60 % of the weight on the contrary.

The pressure in the deposit can in which crumb is made to form by steam stripping is preferably set to 0.10–0.12MPa 0.05 to 0.15 MPa. When the pressure in a deposit can is less than 0.05 MPas, the volume of a generating steam increases and foaming becomes easy to occur within a deposit can. Moreover, if the pressure in a deposit can exceeds 0.15MPa(s), for solvent evaporation, it is necessary to raise the hot water temperature in a deposit can, and condensation of crumb will become easy to occur at this time.

[0015]

In the above-mentioned steam stripping, a surface active agent may be added to the hot water in a deposit can and a desolventization can, and, generally an anionic surface active agent, a cationic surface active agent, and a nonionic surface active agent are used in order to prevent condensation of crumbs. Generally these surfactants are added 0.0001 to 0.5% of the weight to the water of a stripping band. When the concentration of a surface active agent exceeds 0.5 % of the weight, stable operation of a steam stripping process becomes difficult by foaming etc., conversely, if there is too little amount of the surface active agent used, condensation of crumbs may take place and problems, such as plugging, will occur during steam stripping actuation, or dehydration and desiccation actuation. In addition to these surfactants, the water-soluble salt of metals, such as Li, Na, K, Mg, calcium, aluminum, and Zn, can also be used as a distributed assistant.

[0016]

In the describing [above] steam stripping method, supply the hydrocarbon solvent solution of a block copolymer into the liquid in the deposit can which has an agitator and a baffle, crumb is made to form, and the slurry liquid in the condition that crumb distributed underwater is acquired. Although the condition that prevented condensation of crumbs and crumb distributed good underwater is desirable and forms an agitator and a baffle, there is especially no limitation about the class of stirring aerofoil, a dimension, the installation location of a stirring aerofoil, the number of sheets of a baffle, and a stirring rotational frequency.

[0017]

The residual solvent in Cram is further removable by transporting slurry liquid including Cram formed with the above-mentioned deposit can to the desolventization can which holds the hot water of temperature higher than the temperature in a deposit can, and carrying out steam stripping further. Moreover, in this invention, two or more desolventization cans can be prepared in series if needed, the slurry liquid which Cram distributed can be supplied continuously, and volatilization removal of the residual solvent in Cram can be strengthened more. Also in a desolventization can, although a stirring aerofoil and a baffle are formed in order to distribute crumb underwater good, there is especially no limitation about the class of stirring aerofoil, a dimension, the installation location of a stirring aerofoil, the number of sheets of a baffle, and a stirring rotational frequency.

[0018]

The obtained slurry liquid can acquire desiccation Cram by performing dehydration and desiccation processing according to a conventional method. It is a dehydration process, and the slurry liquid in the condition that crumb distributed underwater is dehydrated using a centrifugal type dehydrator, a compression equation dehydrator, etc., and, specifically, the crumb of a moisture state is taken out. To make preferably the moisture accompanied to crumb in this phase 10 – 40% 5 to 60% is desired. If moisture exceeds 60% in this phase, the moisture content evaporated at the following desiccation process increases extremely, and is not desirable on a manufacturing cost. Moreover, in order to make it less than 5% of moisture in this phase, since the time amount which dehydration processing takes becomes extremely long, productive efficiency worsens or degradation of crumb is produced in the shearing force by the dehydrator, it is not desirable.

[0019]

It is desirable to carry out desiccation processing until the water content of the crumb by which dehydration processing was carried out by the above-mentioned approach becomes less than 1% at a desiccation process. When Cram's water content is 1% or more, problems, such as foaming, may be produced, in case obtained Cram is blended with other independent or resin and is fabricated. Little desiccation Cram of the amount of residual solvents is efficiently acquirable by making a dryer supply and dry water Cram obtained by the above-mentioned approach in continuation or batch. It is desirable for screw extrusion mold dryers, such as the drum-type oven which is a heat transfer heating method and cylindrical ovens, such as a fluid bed type oven which is a hot blast heating method, a flash dryer, and an aeration core box oven, and a vacuum tumbler dryer, a kneader mold dryer, etc. to be mentioned as a dryer to be used, and to dry with at least one sort of dryers among these.

[0020]

Desiccation Cram obtained by the above-mentioned approach can be introduced from a feed hopper, and it can extrude with the resin temperature of 250 degrees C or less using 1 shaft extruder or a biaxial extruder, and can obtain by the pellet type by cutting by the cutter. That whose ratio of length to diameter (screw die length / diameter of a screw) is ten to about 50 can be used for the extruder to be used. 0.1 or less % of the weight is desirable still more desirable, and the amount of residual solvents of the block copolymer of the pellet type obtained by this invention is 0.05 or less % of the weight. 150–250 degrees C is desirable still more desirable, and the resin temperature in an extruder is 180–230 degrees C. It is not desirable in order that cutting and bridge formation of a polymer chain may occur notably, if the temperature of a block copolymer exceeds 250 degrees C. Furthermore, this desiccation Cram and other resin can be blended with a feed hopper, and a compound can also be supplied and carried out to this extruder.

[0021]

Various kinds of additives can be blended with the block copolymer obtained by this invention if needed. The case where a block copolymer receives various kinds of heat-treatment, in order to cope with that the mold goods etc. are used under the exposure of an oxidizing atmosphere, ultraviolet rays, etc., and physical properties deteriorate, and since the physical properties suitable for the purpose of use are given further, additives, such as a stabilizer, lubricant, processing aid, an antistatic agent, an antiblocking agent, a weathering agent, a softener, lubricant, a weatherability agent, and a coloring agent, can be used. These additives can be added at one after polymerization reaction termination of processes.

[0022]

As a stabilizer used in order to prevent the oxidation degradation of a block copolymer, and thermal degradation, in case steam stripping is carried out For example, 2-[1-(2-hydroxy - 3, 5-G tert-pentyl phenyl) ethyl]-4, 6-G tert-pentyl phenyl acrylate, 2-tert-butyl-6-(3-tert-butyl-2-hydroxy-5-methylbenzyl-4-methylphenyl acrylate --) Octadecyl-3-(3, 5-G tert-butyl-4-hydroxyphenyl) propionate, Phenolic antioxidants, such as 2 and 6-G tert-butyl-4-methyl phenol, A 2,2-methylene bis (4, 6-G tert-buthylphenyl) octyl FOSU fight, Phosphoric-acid system antioxidants, such as a tris nonylphenyl FOSU fight and a screw (2, 6-G tert-butyl-4-methylphenyl) pentaerythritol-G FOSU fight, etc. are mentioned. As for these stabilizers, it is desirable to be able to add at one after polymerization termination of processes, and to use it in the range of 0.01 - 5 weight section to the block-copolymer 100 weight section generally.

[0023]

[Example]

Next, this invention is not limited by these examples, although an example and the example of a comparison are given and this invention is explained further. The manufacture approach of the block copolymer used for below in the example and the example of a comparison is shown.

[Block copolymer (A)]

After carrying out 0.18 weight section addition of the n-butyl lithium and adding the styrene 22 weight section continuously under nitrogen-gas-atmosphere mind at the cyclohexane 400 weight section and carrying out a polymerization for 20 minutes at 55 degrees C, the styrene 33 weight section was added following the butadiene 45 weight section and a pan, and the polymerization was carried out for 110 minutes at 120 degrees C. The cyclohexane solution of the block copolymer of 55 % of the weight of contents of styrene was obtained. The concentration of the block copolymer which dissolved in the cyclohexane solvent was 28 % of the weight.

[Block copolymer (B)]

After carrying out 0.07 weight section addition of the n-butyl lithium and adding the styrene 34 weight section continuously under nitrogen-gas-atmosphere mind at the cyclohexane 405 weight section and carrying out a polymerization for 20 minutes at 65 degrees C, the polymerization of the butadiene 12 weight section was added and carried out for 50 minutes. Then, the butadiene 3 weight section, then the styrene 51 weight section were added, and the polymerization was carried out for 80 minutes at 100 degrees C. The cyclohexane solution of the block copolymer of 85 % of the weight of contents of styrene was obtained. The concentration of the block copolymer which dissolved in the cyclohexane solvent was 31 % of the weight.

[0024]

[Example 1]

The solution 33 weight section of a block copolymer (A) and the solution 67 weight section of a block copolymer (B) were stirred, and it mixed. It invested in 700l. water beforehand with the deposit can made from stainless steel of 1000l. of content volume, steam was blown, and the water temperature in a deposit can was raised to 73 degrees C. Moreover, it invested in 700l. water beforehand also with the desolventization can made from stainless steel of 1000l. of content volume, steam was blown, and the water temperature in a desolventization can was raised to 98 degrees C. This block-copolymer solution was supplied to this deposit can at a rate of 141kg/hour, 30-degree C water was supplied at a rate of 1200L / time amount, and steam

stripping was performed. The temperature of the supplied block-copolymer solution was 50 degrees C. As Cram's dispersant, the mean molecular weight used the block polymer of the polyoxyethylene and polyoxypropylene 4900 and whose ethyleneoxy ethylene content are 30 % of the weight 0.15% of the weight to the water of a stripping band. While supplying this block-copolymer solution to the deposit can, the hot water temperature in a deposit can sent steam into the deposit can continuously so that it might become 73 degrees C, and was deposited as crumb in the condition of having distributed to hot water. Four the paddle aerofoils and plate baffles which become a deposit can from four sheets are formed, stirring mixing was carried out into hot water, and crumb was distributed. In case this block-copolymer solution was supplied in a deposit can, the supply location was made into the location with a depth of 20cm from the oil level, and the pressures of the gaseous-phase section in a deposit can were 0.110MPa(s).

[0025]

Next, crumb transported continuously the slurry liquid in the deposit can in the condition of having distributed in hot water to the desolventization can made from stainless steel of 1000l. of content volume. With the desolventization can, steam was continuously supplied so that the hot water temperature in a can might become 98 degrees C, and steam stripping was performed. The pressures of the gaseous-phase section in a desolventization can were 0.110MPa(s). The desolventization can formed four the paddle aerofoils and plate baffles which consist of four sheets, and carried out stirring mixing of the slurry liquid.

[0026]

The slurry liquid which carried out desolventization processing is supplied to a centrifugal type dehydrator, and the crumb of a moisture state is taken out. The fine mesh was made to pass in order six kinds of wire gauzes (3.5, 4.0, 5.5, 8.0, 10.0 or 14.0 meshes) at which mesh differs the crumb after dehydration processing from a mesh with a rude eye, and distribution of crumb size was measured from the weight of the crumb which remains in each mesh. According to JIS-K -6383, after the water content of crumb dried crumb at 105 degrees C **5 degrees C for 1 hour, it was cooled radiationally in the desiccator, it made moisture content the weight difference before and behind desiccation, and computed (moisture content)/(block copolymer after moisture content + desiccation) by the percentage. The gas chromatograph analyzed the residual cyclohexane concentration in crumb.

[0027]

Furthermore, hot blast temperature was adjusted so that a fluid bed type oven might be used and Cram's temperature might become 63 degrees C about Cram of the acquired moisture state, the amount of supply hot blast was adjusted so that a good flow condition might be secured, and it dried, making Cram during 90 minutes flow by hot blast. The relative bulk density of the crumb after desiccation processing was measured according to JIS-K -6721. Moreover, the water content of the crumb after desiccation processing and residual cyclohexane concentration were measured by the aforementioned approach. The result of measurement was shown in Table 1. Subsequently, the desiccation crumb obtained above was supplied to the biaxial extruder from the hopper, it took out from the extruder tip by the shape of a strand, the cutter cut, and it was made the pellet type. The used extruders are the screw outer diameter of 40mm, and a biaxial extruder of ratio-of-length-to-diameter=30, and were extruded by screw-speed 100 revolution per minute. The residual cyclohexane concentration in the obtained block copolymer was measured by the aforementioned approach, and was shown in Table 1. Moreover, after dissolving pellet 50g in toluene 200g and carrying out suction filtration through a filter

paper (thickness: 0.2mm, supplementary particle diameter: 6micrometer, collection efficiency: 65%) with a diameter of 70mm, a part for the gel in the pellet with which it was supplemented on the filter paper in violet 36 was dyed, and it classified into the following grade according to visual decision.

- 1: Zero large gel, zero inside gel, and small gel are two or less pieces.
- 2: Zero large gel, two or less inside gels, 3-10 small gels
- 3: Zero large gel, 3-5 or less inside gels, 3-8 small gels, or zero large gel, Two or less inside gels, 11-20 small gels
- 4: 1-2 large gels, 6-10 inside gels, or 21-50 small gels
- 5: Three or more large gels, 11 or more inside gels, or 51 or more small gels

Here, as for large gel, in the diameter of 0.5mm or more, and inside gel, the diameter of 0.2mm or more less than 0.5mm and small gel say a thing with a diameter of less than 0.2mm.

[0028]

The measurement result of the measurement result of the operating condition (whenever [in a deposit can / supply location / to the deposit can of a polymer solution / and solution temperature], the temperature of the crumb under desiccation, the drying time) of each example of a comparison shown in each example and the following, the particle size distribution of the crumb after dehydration, water content, and residual cyclohexane concentration, the measurement result of the relative bulk density of desiccation crumb, water content, and residual cyclohexane concentration and the residual cyclohexane concentration of a pellet, and a gel grade was shown in Table 1. Moreover, each value of P1 (head ** of deposit ***** in the supply location of a block copolymer), P2 (pressure of the gaseous-phase section in a deposit can), and P3 (when the boiling point vapor pressure or this hydrocarbon solvent, and water of a solvent in the temperature of deposit ***** in the supply location of a block copolymer carry out azeotropy, it is the azeotropy vapor pressure) in a formula according to claim 1 was shown in Table 2.

[0029]

[Example 2]

The solution 33 weight section of a block copolymer (A) and the solution 67 weight section of a block copolymer (B) were stirred like the example 1, and it mixed. It invested in 700l. water with the same deposit can as an example 1 beforehand, steam was blown into it, and the water temperature in a deposit can was raised to 75 degrees C. When supplying this block-copolymer solution into the liquid in a deposit can, the location with a depth [from an oil level] of 40cm was supplied, and steam was continuously sent into the deposit can so that the hot water temperature in a deposit can might become 75 degrees C. The other conditions were the same as an example 1. The slurry liquid which the crumb which carried out deliquoring processing distributed was supplied to the centrifugal dehydrator, water crumb was taken out, and the grain size of the crumb after dehydration processing, water content, and residual cyclohexane concentration were measured. Desiccation crumb was fabricated on the same process conditions as an example 1 to the pellet type, the residual cyclohexane concentration and the gel grade of a block copolymer of a pellet type which were obtained were measured, and the measurement result was shown in Table 1.

[0030]

[Example 3]

Beforehand, it invested in 700l. water with the deposit can, steam was blown, and the water temperature in a deposit can was raised to 75. The supply location supplied the

block-copolymer solution into liquid with a depth [from an oil level] of 80cm at the deposit can, and hot water temperature in a deposit can was made into 75 degrees C. The pressure of the gaseous-phase section in a deposit can was set to 0.105MPa. The other conditions are the same as an example 1.

[0031]

[The example 1 of a comparison]

By the same approach as an example 1, stirring mixing of the solution 33 weight section of a block copolymer (A) and the solution 67 weight section of a block copolymer (B) was carried out, and the supply location supplied this block-copolymer solution into liquid with a depth [from an oil level] of 80cm at the deposit can. The other conditions were the same as an example 1. The slurry liquid which carried out deliquoring processing was supplied to the centrifugal dehydrator, water crumb was taken out, and the grain size of the crumb after dehydration processing, water content, and residual cyclohexane concentration were measured. the bulk density of the crumb after desiccation processing, water content, and residual cyclohexane concentration -- having measured . Desiccation crumb was fabricated on the same process conditions as an example 1 to the pellet type, and the residual cyclohexane concentration and the gel grade of a block copolymer of a pellet type which were obtained were measured.

[0032]

[The example 2 of a comparison]

Beforehand, it invested in 700l. water with the deposit can, steam was blown, and the water temperature in a deposit can was raised to 71 degrees C. The supply location supplied the block-copolymer solution into liquid with a depth [from an oil level] of 20cm at the deposit can, and hot water temperature in a deposit can was made into 71 degrees C. The other conditions are the same as an example 1.

[0033]

[The example 3 of a comparison]

Beforehand, it invested in 700l. water with the deposit can, steam was blown, and the water temperature in a deposit can was raised to 80 degrees C. The supply location supplied the block-copolymer solution into liquid with a depth [from an oil level] of 40cm at the deposit can, and hot water temperature in a deposit can was made into 80 degrees C. The other conditions are the same as an example 1.

[0034]

[The example 4 of a comparison]

Beforehand, it invested in 700l. water with the deposit can, steam was blown, and the water temperature in a deposit can was raised to 78 degrees C. The supply location presented the deposit can with the block-copolymer solution into liquid with a depth [from an oil level] of 40cm, and hot water temperature in a deposit can was made into 78 degrees C. The other conditions are the same as an example 1.

[0035]

[The example 5 of a comparison]

Beforehand, it invested in 700l. water with the deposit can, steam was blown, and the water temperature in a deposit can was raised to 68 degrees C. The supply location supplied the block-copolymer solution into liquid with a depth [from an oil level] of 20cm at the deposit can, and hot water temperature in a deposit can was made into 68 degrees C. The other conditions are the same as an example 1.

[0036]

[The example 6 of a comparison]

Beforehand, it invested in 700l. water with the deposit can, steam was blown, and the water temperature in a deposit can was raised to 73 degrees C. The conditions of a deposit process supplied the block-copolymer solution supplied to a deposit can like the example 1 of a comparison to the location with a depth [from the oil level in a deposit can] of 80cm, and hot water temperature in a deposit can was made into 73 degrees C. The service condition of a desolventization can and a dehydrator is the same as that of an example 1. In the desiccation process, hot blast temperature was adjusted so that the temperature of crumb might become 63 degrees C with a fluid bed type oven, the amount of supply hot blast was adjusted so that a good flow condition might be secured, and it dried for 225 minutes. The conditions of the other dehydrator and an extruder are the same as an example 1.

[0037]

[The example 7 of a comparison]

Beforehand, it invested in 700l. water with the deposit can, steam was blown, and the water temperature in a deposit can was raised to 73 degrees C. The conditions of a deposit process supplied the block-copolymer solution supplied to a deposit can like the example 1 of a comparison to the location with a depth [from the oil level in a deposit can] of 80cm, and hot water temperature in a deposit can was made into 73 degrees C. The service condition of a desolventization can and a dehydrator is the same as that of an example 1. In the desiccation process, hot blast temperature was adjusted so that the temperature of crumb might become 68 degrees C with a fluid bed type oven, the amount of supply hot blast was adjusted so that a good flow condition might be secured, and it dried for 90 minutes. The conditions of the other dehydrator and an extruder are the same as an example 1.

[0038]

[Table 1]

項目	単位	実施例1	実施例2	実施例3	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6	比較例7
析出缶内の気相部の圧力	MPa	0.110	0.110	0.105	0.110	0.110	0.110	0.110	0.110	0.110	0.110
ブロック共重合体溶液の析出缶内への供給位置 (液面からの深さ)	cm	20	40	80	80	20	40	40	20	80	80
ブロック共重合体溶液の供給位置での析出缶内 液の温度	℃	73	75	75	73		80	78	68		
流動乾燥中のクラム温度	℃	63	63	63	63	63				63	68
流動乾燥の時間	分	90	90	90	90	90				225	90
脱水後のクラムの粒度分布	重量%	0	1	2	3	2	(注1)				
3. 5メッシュ	重量%	3	5	6	7	4	(注2)				
4. 0メッシュ	重量%	13	18	19	19	17	(注3)				
5. 5メッシュ	重量%	27	29	30	27	26				18	20
8. 0メッシュ	重量%	31	28	27	25	27				26	25
10・0メッシュ	重量%	22	17	15	17	20				24	26
14. 0メッシュ	重量%	4	2	1	2	4				17	16
受皿	重量%	100	100	100	100	100				3	2
計	重量%	29	31	33	20	18				100	100
脱水後のクラムの含水率	重量%	1.9	1.6	1.5	4.1	3.9				19	18
脱水後のクラムの残存シクロヘキサン濃度	g/cc	0.22	0.21	0.19	0.31	0.32				4.0	4.1
乾燥後のクラムの嵩比重	重量%	<0.5	<0.5	<0.5	0.8	0.7				0.32	0.31
乾燥後のクラムの含水率	重量%	0.05	0.04	0.03	0.50	0.52				<0.5	<0.5
乾燥後のクラムの残存シクロヘキサン濃度	重量%	0.035	0.033	0.025	0.310	0.342				0.10	0.07
ペレットの残存シクロヘキサン濃度	重量%	1	1	1	1	1				0.071	0.050
ペレットのゲル等級	—									3	4

(注1) 析出缶でのクラム粒子径が大きく、塊状に成長し、脱溶剤缶への移送配管等で詰まりが発生し、運転が困難となった。

(注2) 析出缶でのクラム粒子径が徐々に大きくなり、脱溶剤缶への移送配管等での詰まりが発生した。

(注3) クラムが得られず、重合体が器壁等に付着し、成長していき、運転が困難となった。

(注4) 乾燥中に焼けによる変色クラムの混入が認められた。

[0039]

[Table 2]

項目	単位	(注1)	実施例 1	実施例 2	実施例 3	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5	比較例 6	比較例 7
ブロック共重合体の析出缶内へ供給位置(液面からの深さ)	cm	—	20	40	80	80	20	40	40	20	80	80
ブロック共重合体の供給位置における析出缶内液のヘッド圧	MPa	P1	0.002	0.004	0.008	0.008	0.002	0.004	0.004	0.002	0.008	0.008
析出缶内の気相部の圧力	MPa	P2	0.110	0.110	0.105	0.110	0.110	0.110	0.110	0.110	0.110	0.110
ブロック共重合体溶液の供給位置での析出缶内液の温度	°C	—	73	75	75	73	71	80	78	68	73	73
ブロック共重合体溶液の供給位置での析出缶内液の温度におけるクロヘキサンと水との共沸蒸気圧	MPa	P3	0.1152	0.1235	0.124	0.1152	0.1074	0.146	0.137	0.0932	0.115	0.115

(注1) 表2中のP1、P2、P3は、請求項1記載の式中のP1、P2、P3に相当する。

[0040]

[Effect of the Invention]

According to this invention, the efficiently acquirable manufacture approach is offered, without covering a block copolymer with few amounts of residual solvents for the heat beyond the need by carrying out steam stripping on condition that specification. Since it excels in transparency and a color tone, the block copolymer obtained can be used also as materials, such as a sheet, a film, the injection-molded product of various configurations, a vacuum-forming article, a

pressure-forming article or industrial components, household articles, and a toy. It is few, and the amount of residual solvents is excellent also in transparency, and since the amount of gel is also few, especially the block copolymer obtained by this invention is effective [amount] in the application of labels, such as medical supplies, a food container, food packing material, and a drink bottle, etc.

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-91752

(P2004-91752A)

(43) 公開日 平成16年3月25日(2004.3.25)

(51) Int.Cl.⁷
C08F 6/12F 1
C08F 6/12テーマコード (参考)
4J100

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 12 頁)

(21) 出願番号	特願2002-258612 (P2002-258612)	(71) 出願人	000003296
(22) 出願日	平成14年9月4日 (2002.9.4)		電気化学工業株式会社
			東京都千代田区有楽町 1 丁目 4 番 1 号
		(72) 発明者	後藤 幸己
			千葉県市原市五井南海岸 6 番地 電気化学
			工業株式会社千葉工場内
		(72) 発明者	小橋 聖治
			千葉県市原市五井南海岸 6 番地 電気化学
			工業株式会社千葉工場内
		(72) 発明者	渡部 秀樹
			千葉県市原市五井南海岸 6 番地 電気化学
			工業株式会社千葉工場内
		F ターム (参考)	4J100 GC02 GC07 GC13 GC26 GD02 JA28

(54) 【発明の名称】 ブロック共重合体の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 スチームストリッピング法でクラムを取得し、さらに脱水、乾燥してビニル芳香族炭化水素と共役ジエンとからなるブロック共重合体を製造する方法において、脱水、乾燥前のクラム中に含まれる溶媒濃度を予め低く抑えるとともに、通常の乾燥処理でも残存溶媒が容易に揮発除去できる形状のクラムを析出させることにより、残留溶媒濃度が低いブロック共重合体の製造方法を提供する。

【解決手段】 ブロック共重合体の、ポリマー濃度が 10～60 重量% の範囲内にある炭化水素溶媒溶液を、特定の条件（重合体溶液の供給位置、析出缶内の温度、圧力等）でスチームストリッピングすること。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

炭化水素溶媒中で有機金属化合物を触媒として重合した、ビニル芳香族炭化水素と共役ジエンとからなるブロック共重合体の溶液から該溶媒をスチームストリッピングする方法において、析出缶内液中へのブロック共重合体溶液の供給位置が下記の式を満足するように設定することにより得られたクラム状のブロック共重合体を脱水、乾燥することを特徴とする残存溶媒濃度の低いブロック共重合体クラムの製造方法。

$$(9/10) P3 < P1 + P2 < P3$$

$P1$ = ブロック共重合体の供給位置における析出缶内液のヘッド圧 (kPa)。

$P2$ = 析出缶内の気相部の圧力 (kPa)。

$P3$ = ブロック共重合体の供給位置での析出缶内液の温度における溶媒の沸点蒸気圧 (kPa) または該炭化水素溶媒と水とが共沸する場合はその共沸蒸気圧 (kPa)。

【請求項 2】

ブロック共重合体が、ビニル芳香族炭化水素と共役ジエンとの重量比が 5/95 ~ 95/5 の範囲にあることを特徴とする請求項 1 記載のブロック共重合体クラムの製造方法。

【請求項 3】

請求項 1 記載のブロック共重合体溶液のポリマー濃度が 5 ~ 60 重量% で、該ブロック共重合体の該炭化水素溶媒溶液の温度が 30 ~ 150℃ であることを特徴とする請求項 1 又は 2 のいずれか一項に記載のブロック共重合体クラムの製造方法。

【請求項 4】

炭化水素溶媒中のブロック共重合体を攪拌機を有する析出缶内へ連続的に供給し、クラムを形成することを特徴とする請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載のブロック共重合体クラムの製造方法。

【請求項 5】

ブロック共重合体のクラムの嵩比重が 0.1 ~ 0.3 の範囲にあることを特徴とする請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載のブロック共重合体クラムの製造方法。

【請求項 6】

析出缶で形成したクラムを含むスラリー液を攪拌機を有する脱溶剤缶へ供給し、更にスチームストリッピングすることにより残溶媒濃度をさらに低減させることを特徴とする請求項 1 ~ 5 のいずれか一項に記載のブロック共重合体クラムの製造方法。

【請求項 7】

請求項 6 記載の脱溶剤缶からのスラリー液を脱水し、ウェットクラムを乾燥することにより残溶媒濃度をさらに低減させることを特徴とする請求項 1 ~ 6 のいずれか一項に記載のブロック共重合体クラムの製造方法。

【請求項 8】

請求項 1 ~ 7 のいずれか一項記載の製造方法で得られたブロック共重合体のクラムを供給ホッパーより導入し、1 軸あるいは 2 軸からなる押出機を用い、樹脂温度 250℃ 以下で押出し、カッターで切断することにより得られる残溶媒濃度 0.1 重量% 以下のペレットの製造方法。

【発明の詳細な説明】**【0001】****【発明の属する技術分野】**

本発明は、ビニル芳香族炭化水素および共役ジエンからなるブロック共重合体溶液からスチームストリッピング法によって溶媒を分離し、残存溶媒濃度の低いクラム状のブロック共重合体を取得する方法に関する。

【0002】**【従来の技術】**

ビニル芳香族炭化水素と共役ジエンからなるブロック共重合体は、透明性、耐衝撃性を備えた樹脂であり、また、その延伸シート、フィルムは熱収縮性を示すため、シート、フィルム、各種形状の射出成形品等の用途に使用されている。このブロック共重合体の製造は

10

20

30

40

50

、一般的に触媒に対して不活性な炭化水素溶媒中で重合が行われ、生成したブロック共重合体は溶媒に溶解しているため、ブロック共重合体と溶媒を分離する工程が必要となる。その方法の一つとして、重合体溶液を熱水中へ供給し、スチームストリッピングすることにより該溶媒を除去し、重合体をクラム状で析出させる方法が知られている。かかる方法で得られたクラム状のブロック共重合体はさらに脱水、乾燥処理される。例えば、2軸ベント押出機により揮発分を除去する方法が記載されている（特許文献1参照。）。しかしながら、従来のスチームストリッピング法で得られたクラムを2軸押出機で乾燥させる方法で得られるブロック共重合体は、品質面、特にブツ生成の防止、残存溶媒濃度の低減、生産効率のバランスの点で十分ではない。また、スクリュウ押出型或いはニーダー型乾燥機、エキスパンダー乾燥器、熱風乾燥器等の乾燥装置によりクラム中の水分を除去する方法が記載されている（特許文献2参照。）。かかる方法ではクラムに同伴している水分は比較的容易に乾燥、除去することができるものの、ブロック共重合体中の残存溶媒量を低いレベルまで下げるには大型化の熱風式乾燥器を用い、極めて長い乾燥時間を掛けねばならず、生産効率が悪い。そこで、短い乾燥時間でクラム中の残存溶媒量を下げるため、クラム自身の温度を上げ過ぎると樹脂の焼けが発生する。また、スクリュウ押出式あるいはニーダー型の乾燥機においては、クラムの圧搾による脱水や乾燥による水分除去は比較的容易であるが、ブロック共重合体の品質（特にブツ、透明性）を確保した上で、クラム中の残存溶媒量を低いレベルまで効率よく除去することは困難である。シート、フィルム等の用途に必要とされる品質（ブツ、透明性等）を満足し、残存溶媒量の少ないブロック共重合体を効率よく製造する技術は未だ報告されていない。

【0003】

【特許文献1】

特開昭61-218614号公報

【特許文献2】

特開平1-56713号公報

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、スチームストリッピング法でクラムを取得し、さらに脱水、乾燥してブロック共重合体を製造する方法において、脱水、乾燥前のクラム中に含まれる溶媒濃度を予め低く抑えるとともに、通常の乾燥処理でも残存溶媒が容易に揮発除去できる形状のクラムを析出させることにより、最終的な残留溶媒濃度が低いブロック共重合体の製造方法を提供することにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは前述した従来技術の有する問題点を克服するため鋭意研究した結果、ビニル芳香族炭化水素と共役ジエンとからなるブロック共重合体の、ポリマー濃度が10～60重量%の範囲内にある炭化水素溶媒溶液を、特定の条件（重合体溶液の供給位置、析出缶内の温度、圧力等）でスチームストリッピングすることにより得られるクラム状のブロック共重合体は、通常行われる脱溶剤操作および乾燥操作でも比較的容易に残存溶媒が除去できることを見出し、この知見に基づき本発明を完成するに至った。

【0006】

以下に本発明を詳細に説明する。

本発明で用いるブロック共重合体は、例えば特公昭36-19286号公報、特公昭43-17979号公報、特公昭48-2423号公報、特公昭57-49567号公報などに手法が記載される。本発明で用いるブロック共重合体のポリマー構造は例えば

(A-B) n

(A-B) n-A

(B-A) n-B

（式中、Aはビニル芳香族炭化水素を主体とする重合体ブロックを表し、Bは共役ジエンを主体とする重合体ブロックを表し、nは1以上の整数、一般的には1～10の整数で表

されるブロック共重合体である) または、

$[(A-B)_n]_{m-X}$

$[(B-A)_n]_{m-X}$

$[(A-B)_n-A]_{m-X}$

$[(B-A)_n-B]_{m-X}$

(式中、A、Bは前記定義のとおりであり、Xは四塩化ケイ素、四塩化錫などのカップリング剤の残基、または多官能性有機リチウム化合物等の開始剤の残基を表し、nは1以上の整数、一般的には1~10の整数、またmは2以上の整数、一般的には2~10の整数である)で表すことができる。

【0007】

本発明において、上記のブロック共重合体を形成するビニル芳香族炭化水素としては、例えば、スチレン、*o*-もしくは*p*-メチルスチレン、*p*-tert-ブチルスチレン、1,3-ジメチルスチレン、 α -メチルスチレン、ビニルナフタレン、ビニルアントラセン、1,1-ジフェニルエチレンなどがあるが、特に一般的なものとしてスチレンが用いられる。ビニル芳香族化合物は1種類のみならず2種類以上を併用してもよい。共役ジエンとしては、1,3-ブタジエン、イソプレン、2,3-ジメチル-1,3-ブタジエン、1,3-ペンタジエン、1,3-ヘキサジエンなどが挙げられ、特に一般的なものとしては1,3-ブタジエン、イソプレンなどが挙げられる。共役ジエンは1種類のみならず2種類以上を併用してもよい。

【0008】

かかるブロック共重合体は、公知のアニオン重合法で製造することができる。炭化水素溶媒中で有機リチウム化合物を重合開始剤としてビニル芳香族化合物と共役ジエンを順次重合させ、ブロック共重合体を形成する。ブロック共重合体を製造する際の重合時間は、モノマーが重合するのに必要な時間であればよい。重合温度は一般的に-10℃~160℃、好ましくは40℃~140℃である。重合系の雰囲気は窒素ガスなどの不活性ガスなどをもって置換するのが望ましい。重合圧力は、上記の重合温度範囲でモノマー及び溶媒を液層に維持するに十分な圧力の範囲で行う。重合系内には触媒及びリビングポリマーを不活性化させるような不純物、例えば水、酸素、炭酸ガス等が混入しないよう留意する。かくして得られるブロック共重合体の重量平均分子量は、一般的に5000~100000、好ましくは10000~500000である。

【0009】

ビニル芳香族炭化水素を主体とする重合体ブロックあるいは共役ジエンを主体とする重合体ブロック中にビニル芳香族と共役ジエンのランダム共重合体部分が存在する場合、共重合されているビニル芳香族炭化水素は重合体ブロック中に均一に分布していても、あるいは分子量の増大とともにビニル芳香族炭化水素と共役ジエンの比率が連続的に変化していくテーパー状の連鎖であってもよい。また、該共重合体部分は、ビニル芳香族炭化水素あるいは共役ジエンが均一に分布している部分および/又はテーパー状に分布している部分が複数個共存していてもよい。

【0010】

炭化水素溶媒としては、例えば、ブタン、ペンタン、ヘキサン、イソペンタン、ヘプタン、オクタン、イソオクタン等の脂肪族炭化水素、シクロペンタン、メチルシクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、エチルシクロヘキサン等の脂環式炭化水素、ベンゼン、トルエン、エチルベンゼン、キシレン等の芳香族炭化水素などが挙げられる。これらは1種類のみならず、2種類以上を併用してもよい。

重合開始剤として使用する有機金属化合物は、分子中に1個以上のリチウム原子を結合した有機リチウム化合物が一般的に使用され、例えばエチルリチウム、*n*-プロピルリチウム、イソプロピルリチウム、*n*-ブチルリチウム、sec-ブチルリチウム、tert-ブチルリチウム、ヘキサメチレンジリチウム、ブタジエニルジリチウムなどが挙げられる。これらは1種類のみならず、2種類以上を併用してもよい。

【0011】

10

20

30

40

50

重合に際しては、ビニル芳香族炭化水素と共役ジエンの反応性比の調整などのため、ランダム化剤を用いることができる。ランダム化剤としては、ジメチルエーテル、ジフェニルエーテル、テトラヒドロフラン、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジブチルエーテル等のエーテル類、トリエチルアミン、テトラメチルエチレンジアミン等のアミン類、チオエーテル類、ホスフィン類、ホスホルアミド類、アルキルベンゼンスルホン酸塩、カリウムやナトリウムのアルコキシド類が挙げられる。

【0012】

前記の方法などによって得られたブロック共重合体の炭化水素溶媒溶液をスチームストリップングすることによってクラム状のブロック共重合体を得ることができる。本発明のブロック共重合体のクラムは、特定のスチームストリップング条件をとることにより、嵩密度が $0.10 \text{ g/cc} \sim 0.30 \text{ g/cc}$ の範囲、好ましくは $0.15 \text{ g/cc} \sim 0.25 \text{ g/cc}$ の範囲にある。クラムの嵩密度が 0.30 g/cc 以上の場合には脱溶剤工程あるいは乾燥工程での溶媒除去効率が悪くなり、この場合、析出缶内、脱溶剤缶内あるいは脱水機、乾燥器内でのクラム同士の凝集が起こりやすくなる。一方、嵩密度が 0.10 g/cc 未満であると脱水操作、乾燥操作、押出機への供給時のハンドリング性が悪くなる。

【0013】

かかるクラムは、ブロック共重合体の炭化水素溶媒溶液の析出缶への供給位置が下記の式を満足するように設定することにより得ることができる。

$$(9/10) P3 < P1 + P2 < P3$$

$P1$ = ブロック共重合体の供給位置における析出缶内液のヘッド圧 (kPa)。

$P2$ = 析出缶内の気相部の圧力 (kPa)。

$P3$ = ブロック共重合体の供給位置での析出缶内液の温度における溶剤の蒸気圧 (kPa) または該炭化水素溶媒と水とが共沸する場合はその共沸蒸気圧 (kPa)。

$P1$ と $P2$ の合計値が $P3$ を超える場合、得られるクラムの嵩密度が高くなり、脱溶剤缶での脱溶剤操作および乾燥工程での脱溶剤性が悪くなる。そこで、乾燥工程での乾燥時間の延長或いは乾燥時のクラム温度の上昇等の条件変更により、残存溶媒量を低減させることはできるが、品質（特にブツ）の悪化や生産性の著しい低下を招くことになる。一方、 $P1$ と $P2$ の合計値が $(9/10) \times P3$ の値より小さくなる場合、析出時のクラムの粒子径が大きくなり、スラリー移送時のポンプや配管内での詰まりや流動層乾燥器内での良好な流動状態の確保が困難になる等の問題を生じる。

また、ブロック共重合体溶液の析出缶への供給位置を析出缶内の液相部にすることが必要で、好ましくは、攪拌状態下の析出缶内の液中の攪拌翼近傍にブロック共重合体溶液を供給することである。ブロック共重合体溶液を析出缶内の液中に供給することにより、析出したクラムが直ちに攪拌混合され、析出缶内の液中に良好に分散され、クラム同士の凝集が防止できる。

【0014】

スチームストリップング処理において、ブロック共重合体の炭化水素溶媒溶液におけるポリマー濃度は $5 \sim 60$ 重量%、好ましくは $10 \sim 50$ 重量% の範囲に調整し、該ブロック共重合体の該炭化水素溶媒溶液を $30 \sim 150^\circ\text{C}$ に加熱した状態で熱水中に供給する。ポリマー濃度が 5 重量% 未満の場合、ブロック共重合体に対する溶媒の量が多いため、溶媒の除去、回収に要するコストが増加する。

一方、ポリマー濃度が 60 重量% を越えた場合、溶液の粘度が高くなり過ぎて流動性が悪くなり、工程中の詰まり等の問題を生じる。ポリマー濃度が 5 重量% 未満の場合には、フラッシュ槽、攪拌槽等の濃縮器を使用して濃度の調整を行えばよく、また反対にポリマー濃度が 60 重量% を越える場合には、炭化水素溶媒で希釈し濃度を調整すればよい。

スチームストリップングによりクラムを形成させる析出缶内の圧力は、 $0.05 \sim 0.15 \text{ MPa}$ 、好ましくは $0.10 \sim 0.12 \text{ MPa}$ とする。析出缶内の圧力が 0.05 MPa 未満の場合は、発生蒸気の容積が増加し、析出缶内で発泡が起きやすくなる。また、析出缶内の圧力が 0.15 MPa を超えると溶剤蒸発のため、析出缶内の熱水温度を上げて

いく必要があり、このとき、クラムの凝集が起き易くなる。

【0015】

上記スチームストリッピングにおいて、クラム同士の凝集を防ぐ目的で、析出缶、脱溶剤缶内の熱水に界面活性剤を添加してもよく、アニオン界面活性剤、カチオン界面活性剤、非イオン界面活性剤が一般に使用される。これらの界面活性剤は、ストリッピング帯の水に対して一般に0.0001～0.5重量%添加される。界面活性剤の濃度が0.5重量%を超えた場合、泡立ち等によりスチームストリッピング工程の安定操業が難しくなり、逆に、界面活性剤の使用量が過度に少ないとクラム同士の凝集が起こることがあり、スチームストリッピング操作や脱水、乾燥操作中に詰まり等の問題が発生する。これらの界面活性剤に加えて、Li、Na、K、Mg、Ca、Al、Znなどの金属の水溶性塩を分散助剤として用いることもできる。 10

【0016】

上記スチームストリッピング法において、ブロック共重合体の炭化水素溶媒溶液を攪拌機、邪魔板を有する析出缶内の液中に供給し、クラムを形成させ、水中にクラムが分散した状態のスラリー液を取得する。クラム同士の凝集を防ぎ、クラムが水中に良好に分散した状態が好ましく、攪拌機、邪魔板を設けるが、攪拌翼の種類や寸法、攪拌翼の取り付け位置、邪魔板の枚数、攪拌回転数等については特に限定はない。

【0017】

上記の析出缶で形成されたクラムを含むスラリー液を析出缶内の温度より高い温度の熱水を保有する脱溶剤缶へ移送し、更にスチームストリッピングすることにより、クラム中の残存溶媒をさらに除去することができる。また、本発明においては、必要に応じて2缶以上の脱溶剤缶をシリーズに設け、クラムの分散したスラリー液を連続的に供給し、クラム中の残存溶媒の揮発除去をより強化することができる。脱溶剤缶においても、クラムを水中に良好に分散させるため、攪拌翼、邪魔板を設けるが、攪拌翼の種類や寸法、攪拌翼の取り付け位置、邪魔板の枚数、攪拌回転数等については特に限定はない。 20

【0018】

得られたスラリー液は、常法にしたがい、脱水、乾燥処理を施すことにより乾燥クラムを取得することができる。具体的には、脱水工程で、水中にクラムが分散した状態のスラリー液を遠心式脱水機、圧縮式脱水機などを用い、脱水し、含水状態のクラムを取り出す。この段階で、クラムに同伴する水分は5～60%、好ましくは10～40%にすることが望まれる。この段階で水分が60%を超えると、次の乾燥工程で蒸発させる水分量が極端に多くなり、製造コスト上望ましくない。また、この段階で水分5%未満にするには、脱水処理に要する時間が極端に長くなり、生産効率が悪くなったり、脱水機によるせん断力でクラムの劣化を生じさせるため好ましくない。 30

【0019】

乾燥工程では、上記の方法で脱水処理されたクラムの含水率が1%未満になるまで乾燥処理することが好ましい。クラムの含水率が1%以上の場合、得られたクラムを単独であるいは他の樹脂とブレンドして成形する際に発泡等の問題を生じる場合がある。上記の方法で得られた含水クラムを乾燥装置に連続あるいはバッチで供給し、乾燥させることにより、残存溶媒量の少ない乾燥クラムを効率的に取得することができる。用いる乾燥装置として、熱風加熱方式である流動層式乾燥器、気流乾燥器、通気箱型乾燥器等、あるいは、伝熱加熱方式であるドラム型乾燥器、円筒型乾燥器、真空回転式乾燥器等、また、スクリー押出型乾燥機、ニーダー型乾燥機等が挙げられ、これらの内少なくとも1種の乾燥装置によって乾燥を行うことが好ましい。 40

【0020】

上記の方法で得られた乾燥クラムを供給ホッパーより導入し、1軸押出機あるいは2軸押出機を用い、樹脂温度250℃以下で押出し、カッターで切断することによりペレット状で得ることができる。用いる押出機は、 L/D （スクリーン長さ/スクリーン径）が10～50程度のものが使用できる。本発明で得られるペレット状のブロック共重合体の残存溶媒量は0.1重量%以下が好ましく、更に好ましくは0.05重量%以下である。押出 50

機内の樹脂温度は150～250℃が好ましく、更に好ましくは180～230℃である。ブロック共重合体の温度が250℃を超えるとポリマー分子鎖の切断と架橋が顕著に起きるため好ましくない。さらに、該乾燥コラムと他の樹脂を供給ホッパーでブレンドして、かかる押出機に供給し、コンパウンドすることもできる。

【0021】

本発明で得られるブロック共重合体には、必要に応じて各種の添加剤を配合することができる。ブロック共重合体が各種の加熱処理を受ける場合や、その成形品などが酸化性雰囲気や紫外線などの照射下にて使用され物性が劣化することに対処するため、また使用目的に適した物性をさらに付与するため、たとえば安定剤、滑剤、加工助剤、帯電防止剤、ブロッキング防止剤、耐候剤、軟化剤、滑剤、耐候剤、着色剤などの添加剤を使用できる。10
これらの添加剤は、重合反応終了後のいずれかの工程で添加できる。

【0022】

スチームストリップングする際にブロック共重合体の酸化劣化、熱的劣化を防止するために使用する安定剤としては、たとえば2-[1-(2-ヒドロキシ-3,5-ジ-tert-ペンチルフェニル)エチル]-4,6-ジ-tert-ペンチルフェニルアクリレート、2-tert-ブチル-6-(3-tert-ブチル-2-ヒドロキシ-5-メチルベンジル-4-メチルフェニルアクリレート)や、オクタデシル-3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート、2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノールなどのフェノール系酸化防止剤、2,2-メチレンビス(4,6-ジ-tert-ブチルフェニル)オクチルフォスファイト、トリスノニルフェニルフォスファイト、ビス(2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェニル)ペンタエリスリトールジフォスファイトなどのリン酸系酸化防止剤などが挙げられる。これらの安定剤は、重合終了後のいずれかの工程で添加でき、一般にブロック共重合体100重量部に対して0.01～5重量部の範囲で使用する事が望ましい。20

【0023】

【実施例】

次に実施例、比較例を挙げて本発明をさらに説明するが、本発明はこれらの例によって限定されるものではない。以下に実施例および比較例で使用したブロック共重合体の製造方法を示す。

【ブロック共重合体(A)】

窒素ガス雰囲気下において、シクロヘキサン400重量部にn-ブチルリチウムを0.18重量部添加し、続いてスチレン22重量部を添加し55℃で20分間重合した後、ブタジエン45重量部、さらに続いてスチレン33重量部を添加し、120℃で110分間重合した。スチレンの含有量55重量%のブロック共重合体のシクロヘキサン溶液が得られた。シクロヘキサン溶媒に溶解したブロック共重合体の濃度は28重量%であった。30

【ブロック共重合体(B)】

窒素ガス雰囲気下において、シクロヘキサン405重量部にn-ブチルリチウムを0.07重量部添加し、続いてスチレン34重量部を添加し65℃で20分間重合した後、ブタジエン12重量部を添加し、50分間重合した。その後、ブタジエン3重量部、続いてスチレン51重量部を添加し、100℃で80分間重合した。スチレンの含有量85重量%のブロック共重合体のシクロヘキサン溶液が得られた。シクロヘキサン溶媒に溶解したブロック共重合体の濃度は31重量%であった。40

【0024】

【実施例1】

ブロック共重合体(A)の溶液33重量部とブロック共重合体(B)の溶液67重量部を攪拌、混合した。内容積1000リットルのステンレス製の析出缶に予め700リットルの水を張込み、スチームを吹き込み、析出缶内の水温を73℃に上げた。また、内容積1000リットルのステンレス製の脱溶剤缶にも予め700リットルの水を張込み、スチームを吹き込み、脱溶剤缶内の水温を98℃に上げた。該ブロック共重合体溶液を該析出缶に141kg/時間の割合で供給し、30℃の水を1200L/時間の割合で供給し、ス50

チームストリッピングを行った。供給したブロック共重合体溶液の温度は50℃であった。クラムの分散剤として、平均分子量が4900、エチレンオキシエチレン含有量が30重量%のポリオキシエチレンとポリオキシプロピレンとのブロックポリマーをストリッピング帯の水に対して0.15重量%用いた。該ブロック共重合体溶液を析出缶へ供給している間、析出缶内の熱水温度は73℃となるようにスチームを連続的に析出缶へ送り込み、熱水に分散した状態のクラムとして析出させた。析出缶には4枚からなるパドル翼と板バッフルを4枚設け、クラムを熱水中に攪拌混合させ、分散させた。該ブロック共重合体溶液を析出缶内に供給する際、その供給位置は液面から深さ20cmの位置とし、析出缶内の気相部の圧力は0.110MPaであった。

【0025】

次に、クラムが熱水中に分散した状態にある析出缶内のスラリー液を、内容積1000リットルのステンレス製の脱溶剤缶に連続的に移送した。脱溶剤缶では、缶内の熱水温度が98℃となるようにスチームを連続的に供給し、スチームストリッピングを行った。脱溶剤缶内の気相部の圧力は0.110MPaであった。脱溶剤缶は4枚からなるパドル翼と板バッフルを4枚設け、スラリー液を攪拌混合させた。

【0026】

脱溶剤処理したスラリー液を遠心式脱水機に供給し、含水状態のクラムを取り出す。脱水処理後のクラムをメッシュの異なる6種類の金網(3.5、4.0、5.5、8.0、10.0、14.0メッシュ)を目の荒いメッシュから細かいメッシュに順に通過させ、それぞれのメッシュに残存するクラムの重量からクラムサイズの分布を測定した。クラムの含水率は、JIS-K-6383に準じ、クラムを105℃±5℃で1時間乾燥したのちデシケーター中で放冷し、乾燥前後の重量差を含水量とし、(含水量)/(含水量+乾燥後のブロック共重合体)を百分率で算出した。クラム中の残存シクロヘキサン濃度は、ガスクロにより分析した。

【0027】

さらに、得られた含水状態のクラムを流動層式乾燥器を使用し、クラムの温度が63℃になるように熱風温度を調整し、良好な流動状態を確保するように供給熱風量を調整し、90分間クラムを熱風で流動させながら乾燥した。乾燥処理後のクラムの嵩比重をJIS-K-6721に準じて測定した。また、乾燥処理後のクラムの含水率、残存シクロヘキサン濃度は前記の方法で測定した。測定の結果を表1に示した。次いで、上記で得られた乾燥クラムを2軸押出機にホッパーより供給して、押出機先端からストランド状に取り出し、カッターにて切断し、ペレット状にした。使用した押出機はスクリュー外径40mm、L/D=30の2軸押出機で、スクリュー回転数100回転/分で押出した。得られたブロック共重合体中の残存シクロヘキサン濃度を前記の方法で測定し、表1に示した。また、ペレット50gをトルエン200gに溶解し、直径70mmの濾紙(厚み:0.2mm、補足粒子径:6μm、捕集効率:65%)で吸引ろ過した後、バイオレット36で濾紙上に補足されたペレット中のゲル分を染色し、目視判断にて下記の等級に分類した。

1:大ゲル0個、中ゲル0個、小ゲルが2個以下

2:大ゲル0個、中ゲル2個以下、小ゲル3~10個

3:大ゲル0個、中ゲル3~5個以下、小ゲル3~8個、又は大ゲル0個、中ゲル2個以下、小ゲル11~20個

4:大ゲル1~2個、又は中ゲル6~10個、又は小ゲル21~50個

5:大ゲル3個以上、又は中ゲル11個以上、又は小ゲル51個以上

ここで、大ゲルは直径0.5mm以上、中ゲルは直径0.2mm以上0.5mm未満、小ゲルは直径0.2mm未満のものをいう。

【0028】

各実施例および以下に示す各比較例の操作条件(重合体溶液の析出缶への供給位置、析出缶内の液温度、乾燥中のクラムの温度、乾燥時間)と脱水後クラムの粒度分布、含水率、残存シクロヘキサン濃度の測定結果と乾燥クラムの嵩比重、含水率、残存シクロヘキサン濃度の測定結果、及びペレットの残存シクロヘキサン濃度、ゲル等級の測定結果を表1に

示した。また、請求項 1 記載の式中の P 1 (ブロック共重合体の供給位置における析出缶内液のヘッド圧)、P 2 (析出缶内の気相部の圧力)、P 3 (ブロック共重合体の供給位置での析出缶内液の温度における溶媒の沸点蒸気圧または該炭化水素溶媒と水とが共沸する場合はその共沸蒸気圧) の各値を表 2 に示した。

【0029】

【実施例 2】

ブロック共重合体 (A) の溶液 33 重量部とブロック共重合体 (B) の溶液 67 重量部を実施例 1 と同様に攪拌し、混合した。実施例 1 と同様の析出缶に、予め 700 リットルの水を張込み、スチームを吹き込み、析出缶内の水温を 75℃ に上げた。該ブロック共重合体溶液を析出缶内の液中に供給する際、液面からの深さ 40 cm の位置に供給し、析出缶内の熱水温度が 75℃ となるようにスチームを析出缶へ連続的に送り込んだ。それ以外の条件は実施例 1 と同様であった。脱溶媒処理したクラムが分散したスラリー液を遠心脱水機に供給し、含水クラムを取り出し、脱水処理後のクラムの粒度、含水率、残存シクロヘキサン濃度を測定した。乾燥クラムを実施例 1 と同様の工程条件でペレット状に成形し、得られたペレット状のブロック共重合体の残存シクロヘキサン濃度およびゲル等級を測定し、測定結果を表 1 に示した。

【0030】

【実施例 3】

予め、析出缶には 700 リットルの水を張込み、スチームを吹き込み、析出缶内の水温を 75 に上げた。析出缶にブロック共重合体溶液をその供給位置が液面からの深さ 80 cm の液中に供給し、析出缶内の熱水温度は 75℃ とした。析出缶内の気相部の圧力を、0.105 MPa とした。それ以外の条件は実施例 1 と同様である。

【0031】

【比較例 1】

実施例 1 と同様の方法で、ブロック共重合体 (A) の溶液 33 重量部とブロック共重合体 (B) の溶液 67 重量部を攪拌混合させ、析出缶に該ブロック共重合体溶液をその供給位置が液面からの深さ 80 cm の液中に供給した。それ以外の条件は実施例 1 と同様であった。脱溶媒処理したスラリー液を遠心脱水機に供給し、含水クラムを取り出し、脱水処理後のクラムの粒度、含水率、残存シクロヘキサン濃度を測定した。乾燥処理後のクラムの嵩密度、含水率、残存シクロヘキサン濃度の測定した。乾燥クラムを実施例 1 と同様の工程条件でペレット状に成形し、得られたペレット状のブロック共重合体の残存シクロヘキサン濃度およびゲル等級を測定した。

【0032】

【比較例 2】

予め、析出缶には 700 リットルの水を張込み、スチームを吹き込み、析出缶内の水温を 71℃ に上げた。析出缶にブロック共重合体溶液をその供給位置が液面からの深さ 20 cm の液中に供給し、析出缶内の熱水温度は 71℃ とした。それ以外の条件は実施例 1 と同様である。

【0033】

【比較例 3】

予め、析出缶には 700 リットルの水を張込み、スチームを吹き込み、析出缶内の水温を 80℃ に上げた。析出缶にブロック共重合体溶液をその供給位置が液面からの深さ 40 cm の液中に供給し、析出缶内の熱水温度は 80℃ とした。それ以外の条件は実施例 1 と同様である。

【0034】

【比較例 4】

予め、析出缶には 700 リットルの水を張込み、スチームを吹き込み、析出缶内の水温を 78℃ に上げた。析出缶にブロック共重合体溶液をその供給位置が液面からの深さ 40 cm の液中に供し、析出缶内の熱水温度は 78℃ とした。それ以外の条件は実施例 1 と同様である。

【0035】

【比較例5】

予め、析出缶には700リットルの水を張込み、スチームを吹き込み、析出缶内の水温を68℃に上げた。析出缶にブロック共重合体溶液をその供給位置が液面からの深さ20cmの液中に供給し、析出缶内の熱水温度は68℃とした。それ以外の条件は実施例1と同様である。

【0036】

【比較例6】

予め、析出缶には700リットルの水を張込み、スチームを吹き込み、析出缶内の水温を73℃に上げた。析出工程の条件は比較例1と同様に、析出缶へ供給するブロック共重合体溶液は析出缶内の液面からの深さ80cmの位置に供給し、析出缶内の熱水温度は73℃とした。脱溶剤缶および脱水機の運転条件は実施例1と同様である。乾燥工程において、流動層式乾燥器でクラムの温度が63℃になるように熱風温度を調整し、良好な流動状態を確保するように供給熱風量を調整し、225分間乾燥した。それ以外の脱水機、押出機の条件は実施例1と同様である。

【0037】

【比較例7】

予め、析出缶には700リットルの水を張込み、スチームを吹き込み、析出缶内の水温を73℃に上げた。析出工程の条件は比較例1と同様に、析出缶へ供給するブロック共重合体溶液は析出缶内の液面からの深さ80cmの位置に供給し、析出缶内の熱水温度は73℃とした。脱溶剤缶および脱水機の運転条件は実施例1と同様である。乾燥工程において、流動層式乾燥器でクラムの温度が68℃になるように熱風温度を調整し、良好な流動状態を確保するように供給熱風量を調整し、90分間乾燥した。それ以外の脱水機、押出機の条件は実施例1と同様である。

【0038】

【表1】

項目	単位	実施例1	実施例2	実施例3	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6	比較例7
析出缶内の気相部の圧力	MPa	0.110	0.110	0.105	0.110	0.110	0.110	0.110	0.110	0.110	0.110
ブロック共重合体溶液の析出缶内への供給位置 (液面からの深さ)	cm	20	40	80	80	20	40	40	20	80	80
ブロック共重合体溶液の供給位置での析出缶内 液の温度	°C	73	75	75	73	71	80	78	68	73	73
流動乾燥中のクラム温度	°C	63	63	63	63	63				63	68
流動乾燥の時間	分	90	90	90	90	90				225	90
脱水後のクラムの粒度分布	重量%	0	1	2	3	2	(注1)				
3. 5メッシュ	重量%	3	5	6	7	4	(注2)				
4. 0メッシュ	重量%	13	18	19	19	17	(注3)				
5. 5メッシュ	重量%	27	29	30	27	26					
8. 0メッシュ	重量%	31	28	27	25	27					
10. 0メッシュ	重量%	22	17	15	17	20					
14. 0メッシュ	重量%	4	2	1	2	4					
受皿	重量%	100	100	100	100	100					
計	重量%	29	31	33	20	18					
脱水後のクラムの含水率	重量%	1.9	1.6	1.5	4.1	3.9					
脱水後のクラムの残存シクロヘキサン濃度	R/cc	0.22	0.21	0.19	0.31	0.32					
乾燥後のクラムの高比重	重量%	<0.5	<0.5	<0.5	0.8	0.7					
乾燥後のクラムの含水率	重量%	0.05	0.04	0.03	0.50	0.52					
乾燥後のクラムの残存シクロヘキサン濃度	重量%	0.035	0.033	0.025	0.310	0.342					
ペレットの残存シクロヘキサン濃度	重量%	1	1	1	1	1					
ペレットのゲル等級	—										

(注1) 析出缶でのクラム粒子径が大きく、塊状に成長し、脱溶剤缶への移送配管等で詰まりが発生し、運転が困難となった。
 (注2) 析出缶でのクラム粒子径が徐々に大きくなり、脱溶剤缶への移送配管等での詰まりが発生した。
 (注3) クラムが得られず、重合体が器壁等に付着し、成長していき、運転が困難となった。
 (注4) 乾燥中に焼けによる白色クラムの混入が認められた。

【0039】
 【表2】

10

20

30

40

項目	単位	(注1)	実施例 1	実施例 2	実施例 3	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5	比較例 6	比較例 7
ブロック共重合体の析出缶内へ 供給位置 (液面からの高さ)	cm	—	20	40	80	80	20	40	40	20	80	80
ブロック共重合体の供給位置に ける析出缶内液のヘッド圧	MPa	P1	0.002	0.004	0.008	0.008	0.002	0.004	0.004	0.002	0.008	0.008
析出缶内の気相部の圧力	MPa	P2	0.110	0.110	0.105	0.110	0.110	0.110	0.110	0.110	0.110	0.110
ブロック共重合体溶液の供給位 での析出缶内液の温度	°C	—	73	75	75	73	71	80	78	68	73	73
ブロック共重合体溶液の供給位 での析出缶内液の温度における クロヘキサンと水との共沸蒸気圧	MPa	P3	0.1152	0.1235	0.124	0.1152	0.1074	0.146	0.137	0.0932	0.115	0.115

(注1) 表2中のP1、P2、P3は、請求項1記載の式中のP1、P2、P3に相当する。

【0040】

【発明の効果】

本発明によれば、特定の条件でスチームストリッピングすることにより、残存溶媒量の少ないブロック共重合体を必要以上の熱をかけることもなく、効率的に取得できる製造方法が提供される。得られるブロック共重合体は、透明性、色調に優れるため、シート、フィルム、各種形状の射出成形品、真空成形品、圧空成形品、あるいは、工業部品、家庭用品、玩具等の素材としても利用できる。特に、本発明で得られるブロック共重合体は、残存溶媒量が少なく、透明性にも優れ、ゲル分も少ないため、医療用品、食品容器、食品包装材、飲料ボトル等のラベル等の用途に有効である。